基研研究会報告

液体金属の構造と物性

7月18日から28日まで京大基研において液体金属の構造と物性についてのモレキュール型研究会がひらかれた。モレキュールのメンバーは，東北大渡部三雄，田中　実，松浦　満，長谷川正之，東京工大米沢富美子，京大松田博嗣，遠藤裕久，小川　泰各氏であるが，これに幾人かの人が加った。多くの話題の提供や議論が活潑におこなわれ，その結果これからどのような研究方向への進展が考えられるかについての結論を一応一つの目安として最終日に立案した。そしてこれらの問題について，来年の7月下旬（一週間程）再び種々の結果や問題点をもちよることを希望して終了した。

提供された話題及び計画されている仕事，(便宜上下記の3つの範ちゅうに分類したもの)の概要をここに集録する。（カッコ内の氏名は各々のプロジェクトの参加予定者で，丸印は原稿執筆者）。

勿論これらのプロジェクトは互いに緊密に関連しており，ここに示した3つの分類法は必ずしも最適のものではないことも注意しておきたい。

話題提供

(1)　融点極大近傍の熱力学的考察
　　— "極大点指数" について —　（松田）

(2)　三相を導く格子模型 — Kikuchi Model の紹介
　　（小川）

(3)　α ーバンドのある金属への pseudopotential 法の拡張
　　（松浦）

(4)　高次分布関数と Cumulant 平均の問題
　　（米沢）

(5)　中性単原子液体と液体金属の時空構造の差異は2粒子間相互作用の特徴のどこを反映するか　（田中）

計画されている仕事

(Ⅰ) 高圧下におけるイオン系の構造とそれを反映した電子状態

1. イオン間有効相互作用とその圧力依存性の理論的計算

(°長谷川，渡部)

2. 高圧下における構造因子 S(Q) と電子状態の実験的理論的検討

(°遠藤，田中，渡部，長谷川，松浦)

3. 高圧下における融解現象の理論的研究

(°松田，樋渡，小川)

(Ⅱ) 単純な自由電子近似が成り立たない系の電子構造の理論

1. イオン相関を考慮した場合の Matsubara－Toyozawa 模型

(°米沢，神田，小川)

2. Transition－metal pseudopotential 法による液体金属の電子状態の研究 (°松浦，渡部)

(Ⅲ) 液体金属におけるイオン間多体力と高次相関の検討

1. 液体金属の格子模型におけるモンテ・カルロ法

(°米沢，松田，神田，小川)

2. 格子模型による諸近似の比較と多体力の検討

(°小川，米沢)

3. 原子間多体相関関数に対する近似法の検討

(°米沢，小川)

4. 液体金属とはどのような意味で Simple liquids か。

(°田中，米沢)

5. 液体金属中のイオン間多体力 (°渡部，松浦)

尚，計算費の5万円は米沢，松浦，長谷川，小川の各氏に分配する。

(文責　松田，遠藤)

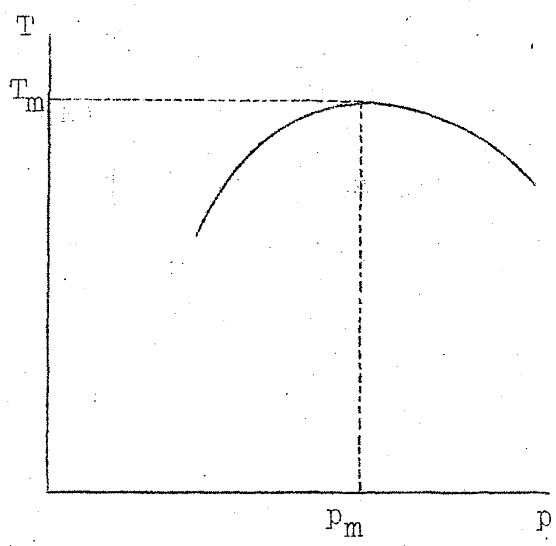
(1)　融点極大近傍の熱力学的考察

—　“極大点指数”について　—

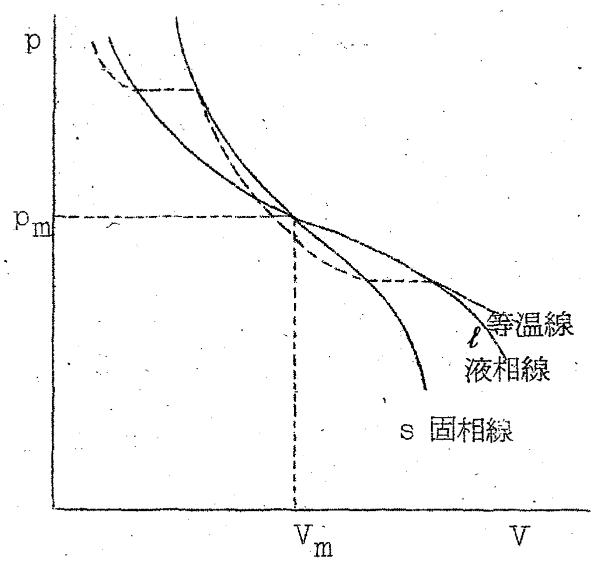
京大・基研　　松　田　博　嗣

融点極大に関する理論的研究は，（Ⅰ）現象論的段階，（Ⅱ）分子論的段階，（Ⅲ）電子論的段階に大別される。ここでは（Ⅰ）の段階に立って，一般的に融点極大近傍の物質の熱力学量の振舞の可能性について論ずる。

第1図，第2図で，固液二相共存線上において，p_m 近傍の領域を考える。



第1図



第2図

さて，

$$\left.\begin{aligned} & p - p_m \equiv \delta p, \quad T - T_m \equiv \delta T, \\ & V_i - V_{im} \equiv \delta V_i, \quad S_i - S_{im} \equiv \delta S_i \ (i = s, \ell) \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

とおく。p，T，V，S は圧力，温度，モル体積，モルエントロピー，suffix の m は融点極大における値を示し，s，ℓ はそれぞれ固相線，液相線上の値を示す。

臨界指数に倣って，次のように“極大点指数” $\alpha^{\pm}$，$\beta_i^{\pm}$，$\gamma_i^{\pm}$，$\beta^{\pm}$，$\gamma^{\pm}$ を定義する。

$$\left.\begin{aligned} &\delta T \sim |\delta p|^{\alpha^{\pm}}, \quad \delta V_i \sim |\delta p|^{\beta_i^{\pm}}, \quad \delta S_i \sim |\delta p|^{\gamma_i^{\pm}} \\ &\Delta V \equiv V_\ell - V_s \sim |\delta p|^{\beta^{\pm}}, \quad \Delta S \equiv S_\ell - S_s \sim |\delta p|^{\gamma^{\pm}} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

ただし $A \sim B^{\pm}$ は $0 < \lim_{\delta p \to 0\pm} |A/B^{\pm}| < +\infty$ (3)

を意味する。以下 $p < p_m$ 又は $p > p_m$ の一方の領域に限って論ずるので，簡単のため指数の上つきの±は省略することにする。

$$\left.\begin{aligned} &\delta p \to 0 \text{ のとき，一般に} \\ &\delta T \to 0, \quad \delta V_i \to 0, \quad \delta S_i \to 0, \\ &0 \leqq |\Delta S| < \infty, \quad 0 \leqq |\Delta V| < \infty \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

であるから，

$$\begin{aligned} &\alpha > 0, \quad \beta_i > 0, \quad \gamma_i > 0, \\ &\beta \geqq 0, \quad \gamma \geqq 0 \end{aligned} \quad (5)$$

である。

Clausius − Clapeyron 式

$$\frac{d(\delta T)}{d(\delta p)} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (6)$$

に (1)，(2) を用いると，

$$\alpha - 1 = \beta - \gamma \quad (7)$$

が得られる。ここで

仮定1　$\Delta S \geqq 0$。

をおくと，(6) より $p < p_m$ では $\Delta V \geqq 0$，$p > p_m$ では $\Delta V \leqq 0$ である。従って第2図のようになり，$|\delta V_\ell| \geqq |\delta V_s|$ 故

$$\gamma_\ell \leqq \gamma_s \quad (8)$$

である。ここで

$\boxed{\text{仮定2}}$ 一般に $A \sim |\delta p|^x$, $B \sim |\delta p|^y$, $x \geqq y$ で，A，B に独立に値を与える系を考え得るときは

$$A \pm B \sim |\delta p|^y 。$$

とする。これより，$\Delta V \to 0$ のときは $\Delta V = \delta V_\ell - \delta V_s$ 故，

$$\gamma_s \geqq \gamma_\ell = \gamma \tag{9}$$

同様に，$\Delta S \to 0$ のときは

$$\beta_s \geqq \beta_\ell = \beta \text{ である。} \tag{10}$$

（6），（7），（9），（10）より，α の値により，一般に次のような場合が考えられる。

（Ⅰ）$\underline{\alpha < 1}$：$\Delta S \to 0$，(a) $\Delta V \to 0$，$\alpha = 1 + \beta_\ell - \gamma_\ell$
(b) $\Delta V \not\to 0$，$\alpha = 1 - \gamma_\ell$

（Ⅱ）$\underline{\alpha = 1}$：(a) $\Delta S \to 0$，$\Delta V \to 0$，$\beta_\ell = \gamma_\ell$
(b) $\Delta S \not\to 0$，$\Delta V \not\to 0$

（Ⅲ）$\underline{\alpha > 1}$：(a) $\Delta S \to 0$，$\Delta V \to 0$，$\alpha = 1 + \beta_\ell - \gamma_\ell$
(b) $\Delta S \not\to 0$，$\Delta V \to 0$，$\alpha = 1 + \beta_\ell$ 。

（Ⅰb），（Ⅱb）の場合，熱力学不等式 $(\partial V/\partial p)_T < 0$ と（6）より，液相中に極大点を通るモル体積の不連続線があることになり，極大点は三重点となる。

（Ⅰa），（Ⅱa），（Ⅲa）の場合，極大点では二次相転移が起る。固体と液体の間の二次相転移点の存在は，理論的にも実験的にも確認されていない。Ubbelohde は ΔS と ΔV の実験的関係を外挿してこのような臨界融点の存在を示唆した。一方 Stishov はこれに対し否定的意見のようである。もし二次相転移があれば，固体状態に任意に近い液体状態が存在することになり，極めて興味深い。従って予め，この場合の極大点指数の関係を熱力学的に調べておくのは無意味ではなかろう。

一般に，$\Delta S \to 0$，$\Delta V \to 0$ のとき

$$\begin{aligned}\delta S_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V_i + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \delta T \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \delta V_i + \frac{C_v}{T}\delta T\end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}\delta S_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \delta p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \delta T \\ &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \delta p + \frac{C_p}{T}\delta T\end{aligned} \tag{12}$$

ここで δV_i, δT, δp の係数は共存線上，これらの量によって指定される点での熱力学量である。

(11), (12) に (2) を用いると，

$$\delta S_i \sim \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V |\delta p|^{\beta_i} + \frac{C_V}{T}|\delta p|^{\alpha} \tag{13}$$

$$\delta S_i \sim -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \delta p + \frac{C_p}{T}|\delta p|^{\alpha} \quad \text{となる。} \tag{14}$$

先ず，$C_V < \infty$ のときを考える。

仮定3　液相線上で，$\delta_p \to 0$ のとき，$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \not\to 0$。

この仮定を

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V ,$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$ に用いると，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \not\to 0$ となる。 (15)

かくて (14) に仮定2を用いて，$\delta S_\ell \gtrsim \delta p$。ただし，$A \gtrsim B$ は $0 \leqq \lim_{\delta p \to 0} |B/A| < \infty$ を意味する。故に $\gamma = \gamma_\ell \leqq 1$ で， (16)

$\alpha < 1$ なら，$\beta_\ell < \gamma_\ell \leqq 1$ である。ところが，仮定3と (13) より，$\delta S_\ell \gtrsim |\delta p|^{\beta_\ell}$ となり，$\gamma_\ell \leqq \beta_\ell$。これは (16) に矛盾する。よって Case (Ⅰa) は起らない。

$\alpha \geqq 1$ のとき，(13), (16) より

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \sim |\delta p|^{\gamma_\ell-\beta_\ell} \sim -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} \sim |\delta p|^{1-\alpha} \tag{17}$$

となる。一般に

$$C_p - C_V = -T(\partial V/\partial T)_p^2/(\partial V/\partial p)_T \tag{18}$$

であるから，(17)，(18) を (14) に用い，

$$\delta S_\ell \sim \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[-1+\left\{\frac{C_V}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} - \frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T}\right\}|\delta p|^{\alpha-1}\right]|\delta p|$$

$$\sim \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p |\delta p| \tag{19}$$

が得られる。故に

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \sim |\delta p|^{\gamma_\ell-1} \sim |\delta p|^{\beta_\ell-\alpha} \tag{20}$$

(17) より，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \sim |\delta p|^{\beta_\ell-1}\ 。 \tag{21}$$

(18) より，$C_p \sim |\delta p|^{2\gamma_\ell-\beta_\ell-1} \sim |\delta p|^{\beta_\ell+1-2\alpha}$ (22)

が得られる。また $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$ 故，(21) より $\beta_\ell \leq 1$ 。 (23)

よって (20) － (22) の諸量はすべて発散する。

次に $C_V \to \infty$ $(\delta p \to 0)$ となる場合，一般には $0 < -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \infty$ である。何故なら，もし極大点で $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ なら，熱力学的考察より，そこでは同時に $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$ となり，このことが起るのは一般に T － p 面上の孤立点であり，そこで更に $1/C_V = 0$ となることは一般にはない。

かくて $C_V \to \infty$ のときは $\beta_\ell \geq 1$ でなければならぬ。もし $\beta_\ell < 1$ ならば液相において，

$$0 \geq \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \geq \frac{\delta p}{\delta V_\ell} \sim |\delta p|^{1-\beta_\ell} \to 0\ ,\quad \text{従って}\ (\partial p/\partial V)_T = 0$$

となり，上の議論に矛盾する。

以上，仮定 1，2，3 の下での結論をまとめると，可能な場合として，

(Ⅰ) $\underline{\alpha < 1}$： $\Delta S \to 0$，$\Delta V \not\to 0$，$\gamma_\ell = 1-\alpha$， 三重点

(Ⅱ) $\underline{\alpha = 1}$： (a) $\Delta S \to 0$，$\Delta V \to 0$，$\beta_\ell = \gamma_\ell$， 二次転移

(b) $\Delta S \not\to 0$，$\Delta V \not\to 0$， 三重点

(Ⅲa) $\underline{1+\beta_\ell > \alpha > 1}$： $\Delta S \to 0$，$\Delta V \to 0$，$\gamma_\ell = 1+\beta_\ell-\alpha$， 二次転移

(Ⅲb) $\underline{\alpha = 1+\beta_\ell}$： $\Delta S \not\to 0$，$\Delta V \to 0$， 一次転移

特に，$\underline{\Delta S \to 0,\ \Delta V \to 0}$ の場合

(ⅰ) $\underline{\beta_\ell < 1}$ ならば $0 < C_V < \infty$，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \sim |\delta p|^{\beta_\ell-\alpha}$

$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \sim |\delta p|^{\beta_\ell-1}$，$C_p \sim |\delta p|^{1+\beta_\ell-2\alpha}$

(ⅱ) $\underline{\beta_\ell \geq 1}$ ならば $C_V \to \infty$，$0 > \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > -\infty$

となる。

極大点が熱力学的特異点でなければ，一般には $\alpha = 2$，$\beta_\ell = 1$ で，一次転移となる。極大点は熱力学的特異点になり得ないかどうか，今後の一つの研究課題であろう。